CONSIDERAZIONI E METODO DI PREPARAZIONE DEL VALERATO DI ZINCO MEMORIA...

Antonio Galvani

CONSIDERAZIONI E METODO DI PREPARAZIONE

DEL

VALERATO DI ZINCO

Memoria

DI ANTONIO GALVANI

FARMACISTA

(Letta all'Ateneo di Venezia il 15 aprile 1844)

VENEZIA,

CO' TIPI DI GIO. CECCHINI E COMP.

1844.

Quando, a solo oggetto di studio, preparava la prima volta il valerato (1) di zinco, salificava l'acido contenuto in un'oncia di olio di valeriana con l'ossido di quel metallo sospeso nell'acqua; in quella occasione si è prodotto il seguente fenomeno. Combinato l'acido alla base, e restando per ciò immutato l'azzurro del tornasole dall'olio (idruro) aromatico, dopo averlo feltrato evaporava il liquido acquoso nel quale doveva ammettere sciolto il sale formato; la evaporazione della soluzione era spinta così da rimanere appena una dramma; questa era neutra, nè, in onta allo scorrer del tempo, ed alla temperatura bassa cui era esposta dava indizio di cristallizzazione: appena l'avea rimessa all'azione mite e momentanea del calore a B. M. da trasparente si faceva torbida per un polverio, che tosto precipitava al fondo della picciola capsula di porcellana: il liquido soprastante allora

(1) Siccome, dietro l'esempio d'alcuni chimici, ho chiamato *valerico* l'acido *valerianico*, così dico ora *valerati* anzichè *valerianati* i sali da quest'acido prodotti.

era acidulo: dopo la feltrazione di questo, lo esponeva ancora all'azione del B. M., che appena fu sentita, sviluppavasi l'odor pronunciatissimo dell'acido valerico, per cui temendo una radical decomposizione del sale, (e ciò perchè conosceva esser di assai poco momento le attrazioni fra i principj elementari di alcune sostanze del regno organico, e perchè era di nulla informato in proposito essendo quella la prima occasione che mi occupava di ciò) aveva trasportato in luogo freddo il recipiente, e scorse alcune ore erasi cristallizzato il sale ad acido organico in forma di mammelloni.

Lascio per ora di dire in qual maniera mi piacesse spiegare il veduto fenomeno, e dico solo che conoscendo non poter convenire questo modo di oprare perchè è poco l'acido contenuto nell'olio, mi diedi a lavorare sulla radice (*Memoriale della Medicina Contemporanea*, fasc. di Gennaro, Febbraro, e Marzo 1844), ed avuto l'acido valerico, mi son fatto a ripetere il metodo pubblicato dal prof. Paolo Muratori, il quale è il seguente, che trascrivo colle identiche di lui espressioni.

» In un matraccio di vetro s'introduca l'acido valerico,
» aggiungendovi il protossido di zinco idrato a poco a poco
» finchè se ne scioglie, avvalorando l'azion col calore. Si
» versa la soluzione salina in una capsula di porcellana, ag-
» giungendovi piccola quantità del detto protossido di zinco
» idrato, il quale serve a salificare tutto l'acido valerianico
» mano mano che per la evaporazione dell'acqua si concen-
» tra, la quale operazione si prosegue fino alla comparsa di
» una crosta di un bianco di madreperla, che si leva, e si

» pone sopra carta asciugante mano mano che si viene for-
» mando, continuando in questa operazione finchè se ne for-
» ma, ed asciutto si pone in vase di vetro a tappo smeri-
» gliato «.

A vero dire l'esposto processo non può essere nè più facile nella sua esecuzione, nè più semplice ove si ponga mente alla teorica che due sole sono le sostanze che si combinano, ma analizzando le espressioni indicanti gli effetti dell'azion del calorico, e ponendole a confronto alle proprietà conosciute dell'acido, è manifesta una contraddizione, sulla quale mi era forza intrattenere il pensiero.

Dice l'Autore, che gli effetti dell'azion del calorico, quando siasi già a freddo operata la prima saturazione dell'acido per la base, sono quelli di volatilizzar l'acqua, e di concentrar l'acido stesso, costituendolo per conseguenza suscettibile (e perciò puossi credere, quel che non era dapprima) a sciogliere nuova porzione dell'ossido idrato.

Con questa sua teorica toglie all'acido diluito con acqua la proprietà di combinarsi alla base ossidata, ed ammettendo una porzione di acido libero in quella qualunque siasi soluzione salina, stabilisce che l'acqua sia più volatile dell'acido stesso; per la qual cosa, essendo così, sarebbe assai sollecita la concentrazione di un acido diluito, nè sarebbe perciò mestieri riprodurre per esso il valerato di calce, riconcentrarlo, per poi ridecomporlo con acido solforico.

Nulla ciò ostante, volendo dubitare sulla ragionevolezza delle mie riflessioni, piuttostochè sopra ciò che suggeriva il signor Muratori, come esattamente aveva in addietro ripetuto il lavoro della distillazione della valeriana, e decompo-

sizione del valerato di calce dietro la scorta degl' insegnamenti di lui, così volli del pari a tutto rigore attenermi al suo processo nella salificazione dell'ossido coll'acido organico, e per tal mezzo mi rassicurai esser uopo occuparsi ad immaginarne uno, col quale non incorrere nella dannosa perdita della maggior quantità di acido valerico che s' impiega, e garantire la salute dell'operatore esposta costantemente a gravi danni.

E a ciò ottenere, ben m' avviddi esser opportuno riconoscere la natura di quella soluzione, cioè determinare sotto qual condizione fosse l'acido valerico in eccesso, che ai appalesava libero da qualunque combinazione. E difatti se fosse libero, e perchè non poteva saturarsi, ossia salificare ancora di quella base che era in eccesso, e che gli era pure a contatto? D'altronde, sebben sapessi che i sali metallici si dicon neutri per convenzione, o per relazione, mentre d'ordinario sono quasi tutti bisali, mi era noto del pari esser un bisale quel valerato che si raccoglie in istato secco per evaporazione di quella soluzione dalla quale vi era costantemente eliminazione di acido organico fino al termine della evaporazione medesima; per la qual circostanza doveva ammettere o la soluzione di un bisale in un eccesso d'acido, od una chimica combinazione di tutto l'acido con l'ossido metallico, producendosi in tal maniera un quadrisale, o sesquisale sciolto nell'acqua, riconoscendo in un caso, e nell'altro esser le ultime porzioni di acido, perchè rattenute con debole attrazione, quelle che dal calorico erano eliminate.

Se la prima; doveva risguardare nelle leggi di saturazione la cagion produttrice la inazione dell'acido libero sopra

l' ossido che aveva in contatto, non potendo dimenticare la pronta e facile salificazione delle prime porzioni di lui successa a freddo, ed a perfettissima trasparenza.

Se la seconda; quando rifletteva che il sale raccolto in istato secco non era acido in grado eguale alla soluzione nella quale trovavasi, perchè il maggior eccesso si era volatilizzato, doveva avere per assai debole l'attrazione del solvente verso il sale sciolto, e quindi conchiudere che in istato solo di liquidità la natural sua condizione fosse di quadri, o sesquisale senza poter saturarsi di base onde formarsi bisale, tal però diventando in istato secco; per la qual cosa esser confermata la sopradetta assoluta inazione fra le ultime porzioni dell'acido verso l'ossido in contatto; e ciò in riflesso alla legge che le combinazioni fra sostanze si effettuano in proporzioni determinate, e costanti relativamente alle particolari circostanze. Oltre ciò mi era duopo riflettere che concentrata la soluzione per la evaporazione, cui era stata sottoposta, e fatta pur astrazione all'acido fino allora volatilizzato, la contemporaneità del progressivo sviluppo dello stesso gaz acido, e della produzione alla superficie del liquido delle scaglie saline, mi rassicuravano non essere quella parte di acido, che si perdeva e sul principio dell'evaporazione ed in appresso, necessaria alla composizione del bisale medesimo, per cui non potersi riconoscere la soluzione siccome quella di un semplice quadri valerato, ma piuttosto di un bivalerato sciolto nel sopradetto, il quale per diminuzione dell'acido, ed abbandonava il bisale, che teneva sciolto, e quello pure nel qual egli doveva per ciò esser mutato: la quale composizione faceva ragione del perchè non più scioglievasi sotto l'azion del calorico ossido metallico, mentre

saturo di bivalerato, l'attrazione del bisale verso l'acido di quadrisalificazione non veniva distrutta dall'ossido in contatto. L'acqua stessa, che si evaporava nella concentrazione cooperava alla di lui decomposizione, per cui dovevasi separar ciò, che per ragione di saturazione non poteva rimanersi disciolto.

Per tutto ciò conoscendo che in questa combinazione l'azion del calorico mi toglieva il mezzo a riconoscere la maniera di agire dell'acido sulla base, mi diedi ad alcune ricerche per le quali mi rassicurai: 1. che per esso avveniva contemporanea la volatilizzazione dell'acido, e la soluzione dell'ossido, e che anzi non di rado succedeva, se la temperatura fosse stata per poco innalzata, che (bensì imperfettamente) ma pure si decomponeva il bisale medesimo, ed anzichè raccorlo alla superficie del liquido in sottili scaglie micacee, lo si otteneva in una massa resiniforme, mutandosi in un sale debolmente acidulo; 2. che la soluzione dell'ossido di zinco nell'acido valerico non è nè la soluzione di un. bisale nell'acido, nè un quadrivalerato di zinco, ma un bivalerato sciolto in un quadrivalerato, il qual ultimo poteva essere costituito bisale, combinando a nuova base l'acido di quadrisalificazione, usati però modi diversi nella di lui preparazione.

Poco fa io diceva, e mi è opportuno ora richiamarlo al pensiere, che il bivalerato di zinco avuto per decomposizione dell'olio essenziale di valeriana, si separò allora che concentrata la soluzione si era prima isolato un polverio pesante, diventando acido il liquore residuo, dal quale poi per azion del calorico si era volatilizzato del gaz acido valerico. quel pol-

verio raccolto ed asciugato non aveva forma cristallina, ma nemmeno per i di lui caratteri fisici e chimici poteva riconoscerlo semplice ossido di zinco. era di un color bianco di perla, un poco untuoso al tatto; era poco solubile nell'acqua, e sviluppava odor di acido valerico, tocco che fosse da una goccia di acido solforico diluito, per cui, non arrossando il tornasole, ho creduto poterlo riconoscere qual valerato basico di metallo.

Se impertanto, diceva fra me, questo è un valerato, qual sarà la composizione della soluzione salina rimasta, e prima, e dopo la eliminazione del gaz acido valerico?

Doveva ammettere, ricordando che i cristalli di valerato avuti in appresso contenevano un eccesso di acido, che quel valerato basico fosse stato sciolto in un trivalerato di sua natura non permanente, il quale era divenuto bisale tosto dopo la gazificazione indicata, mutazioni, e decomposizioni prodotte dalla eliminazione dell'acqua per azion del calorico. Ammesso impertanto ciò vero, come poteva riconoscere la soluzione salino acida del sig. Muratori?

Mi sembrava di mal non appormi nel considerarla siccome quella di un bivalerato sciolto in un tri o quadri valerato, e dico bivalerato perchè in questa circostanza aveva ottenuto un bisale, non un sal basico, differenza prodotta dall'essere l'ossido di zinco in contatto ad un grande eccesso di acido libero ed idrato, a paragone del primo, risultante dalla combinazione di un ossido a pochissimo acido anidro non libero, ma combinato, qualunque sia il modo, all'olio essenziale; soluzione incapace a sciogliere nuovo ossido in quanto che satura di un sale formato, però capace ad essere decomposta

dal calorico ancorchè presente dell'ossido metallico, e ciò per la somma volatilità dell'acido stesso, e per la debole attrazione di quelle porzioni di acido, che portavano il bisale al grado di massima acidità, a quel grado cui non è permanente che in istato solo di liquidità, cioè la mercè dell'acqua che poi si evapora per azion del calorico insieme all'acido eccedente all'uopo; bisale, che sempre forma la base di quel composto

E sebbene questa teorica avesse in appoggio la testè indicata reazione, prima di rivolgermi all'esperienza, richiamai a me stesso le osservazioni del sig. Menigaut sulla composizione del nitrato di bismuto. Egli, nel gennajo dell'anno 1827, (*Journal de Pharmacie*) faceva conoscere che la dissoluzione del bismuto nell'acido nitrico di commercio dovevasi risguardare siccome quella di un nitrato neutro in un quadrinitrato, non lasciando di osservare che quando l'acido nitrico è in contatto al metallo, oltre lo sviluppo di molto calorico, e di gas deutossido di nitrogeno, si depongono al fondo della fiala per raffreddamento spontaneo, dei cristalli prismatici, da lui considerati come un nitrato neutro di esso.

Fu nell'agosto 1831, che io ponendo mente a queste due sole circostanze, conobbi poter immaginare un processo ragionato, ed economico per la preparazione del nitrato, e sotto nitrato di bismuto, al cui ottenimento niente altro mi era duopo riflettere, se non che al modo onde determinare la perfetta mutazione del quadri nitrato in nitrato neutro, cioè a dire saturare di ossido di bismuto l'acido, che al grado di quadrinitrato costituisce una parte di protonitrato, ed a deter-

minare qual grado di concentrazione dell' acido nitrico si ricercasse al proposito: del che anzi riuscito, ebbi allora argomento a comunicare alcune osservazioni teorico-pratiche a questo Ateneo, le quali in appresso furono pubblicate negli Annali delle Scienze del Regno Lombardo-Veneto; osservazioni, che costantemente furono confermate dall' esperienza nelle moltissime circostanze nelle quali ebbi fin oggi ad occuparmi di questo lavoro (1).

Mi si conceda che per breve momento m' intrattenga sul metodo di preparazione del sal di bismoto, onde poi rivolgermi ai riflessi opportuni per analogia sul valerato di zinco

Saturato di bismuto l'acido nitrico a 145°, quando si aggiunga nuova porzione di quello, si veggono separarsi alcuni cristalli: si esponga la fiala all' azion del calorico a B. M. onde determinare la salificazione delle molecole metalliche non dapprima attaccate, e ridisciorne dell' altro ancora, che a poco a poco si aggiugnerà fintantochè ricomparisca la separazione salina. Così caldo si decanti in una capsula di porcellana, e coperta con un vetro si lasci raffreddare. Collo scorrer di poche ore si troverà raccolto il nitrato neutro di bismuto. Si decantino le acque madri, che altro non sono che il quadrinitrato di Menigaut, ed in una fiala si trattino a caldo con nuovo regolo di bismuto, come nell' antecedente lavoro, ripetendo lo stesso, finchè si abbia una quantità relativa di acque sulle quali giovi reagire.

(1) Nota. — Credo non inutile pubblicare in appendice a questa memoria il suddetto processo del magistero di bismuto, onde più conformemente se ne conosca il rapporto col velerato di zinco.

Quale sia la ragione della separazione dei cristalli è facile riconoscerla: l'attrazione di quella quantità di acido nitrico, che quadrisalifica il binitrato, è vinta facilmente dall'attrazione del metallo verso l'acido sopradetto, per cui l'uno vien decomposto con produzione, e soluzione nel liquido di tanto protonitrato, quanto ne può star sciolto, cioè a dire fintantochè vi si ritrova quadrinitrato in eccesso; ma in proporzione che si aumenta la quantità del primo succede relativa diminuzione di quella del secondo, e ciò ad ogni aggiunta di metallo, per cui giugne il momento nel quale mano mano che una parte di quadrinitrato vien mutata in binitrato, tanto di quest'ultimo se ne separa, quanto eccede alla saturazione di quella parte di quadrisale indecomposto, cosicchè senza incontrare la perdita dell'acido, che dal calorico verrebbe gazificato, allorchè si volesse raccorre il sale per evaporazione della di lui soluzione, lo si combina al metallo in ogni trattamento, e così operando le ultime porzioni di acque madri sono la soluzione di un bisale in un lieve eccesso di acido, capaci per evaporazione a cristallizzare, non però a disciorre nuovo metallo, il perchè essendo quasi tutto convertito in nitrato neutro, e poco trovandosi di acido in eccesso, il sal neutro, che si riprodurrebbe, anzichè separarsi in cristalli, si precipiterebbe in un sottonitrato, siccome effetto della decomposizione di lui prodotta dall'acqua, e non impedita dall'acido nitrico, perchè non più in quantità relativa a distruggere l'azione di quella.

Ommetto la sposizione del di più, che conobbi su questo proposito, perchè non è mio argomento trattare del nitrato, e sotto nitrato di bismuto, ma mi intrattengo ad in-

dicare come l'esperienza guidata dalla osservazione, mi abbia rassicurato esservi un'analogia fra le reazioni dell'ossido di zinco coll'acido organico, ed il bismuto coll'acido nitrico.

Per quanto vi diceva poc'anzi, le considerazioni fatte sulla salificazione dell'ossido per l'acido contenuto nell'olio, mi fecero immaginare che un sal basico fosse sciolto in un trisale; supposizione che avvalorava le espostevi mie considerazioni sulla natura della soluzione salina acida del sig. Muratori; per la qual cosa richiamando al pensiero che il bismuto si ossida, e si salifica a freddo in una parte di acido nitrico, che forma un sale in cui si contiene doppia quantità dell'acido stesso di quello ne abbia il binitrato, e che soprassaturo per questa nuova combinazione il primo del secondo, questo ultimo si separa, mentre l'acido in eccesso ove non si ponga a contatto di nuova base, ricorrendo al calorico per concentrare la soluzione se volatilizza, ho stimato non fuor di ragione l'ammettere, che identici risultamenti debbano prodursi in proposito, e riconoscere assolutamente la soluzione del Muratori quella, che già indicai, perdendosi per azion del calorico tanto acido organico quanto è quello che scioglie il bivalerato che si raccoglie, e non doversi considerare la separazione salina siccome effetto della volatilizzazione dell'acqua in cui il sale era sciolto, ma piuttosto relativa alla quantità di acido, che mano mano che si volatilizza, abbandona: Eliminazione gazosa, che non può aversi totale fin dal principio in quanto che vi sono sempre le attrazioni del bisale sciolto verso il solvente, che sminuiscono gli effetti dell'azion del calorico.

Ecco impertanto come pensai.

Compita a freddo la saturazione dell' acido organico per l' ossido metallico, si avrà la composizione d' un bisale sciolto in un quadrisale. Un' altra porzione di ossido, che si aggiungesse verrà salificato, e fatto così a poco a poco saturo l' uno dell' altro, succederà la precipitazione del bivalerato: ripetendo successivamente le stesse operazioni, finchè si conoscerà esservi combinazione, si potrà come per lo nitrato bismutico, raccorre tanto bisale dall' acido di quadrisalificazione finchè rimarrà la soluzione di un semplice bivalerato, e se in un caso è forza ricorrere all' azion del calorico, come per lo nitrato bismutico, è duopo ricordare che a differenza dell' acido organico, il nitrico è molto meno volatile, e che per l' uno vi ha in contatto un metallo, che prima di sciorsi deve ossidarsi, determinando la decomposizione di una parte di acido, mentre nell' altro vi ha l' ossido in contatto all' acido stesso non sdimenticando la maggior attrazione dell' acido nitrico verso le basi, a confronto di quella dell' acido valerico.

In fatti ho versato in un vase di cristallo oncie venti di acido valerico, che segnava il grado 107° all' acreometro. E siccome gli autori parlano solo del grado di concentrazione dell' acido monoidrato, e niente indicano di quello opportuno alle salificazioni, così lo ritenni concentrato bastevolmente, il perchè alla superficie galleggiava dell' acido monoidrato medesimo.

Vi ho unito a poco a poco tanto ossido di zinco idrato (1) finchè, sempre agitando, sciogfievasi senza turbare la

(1) Nota. — Conviene usare avvertenza circa alla quantità di acqua

trasparenza quando mi accorsi che in menomo grado si faceva opalina la soluzione, ne aggiunsi ancora, e conobbi che in parte solo scioglievasi, ed in parte si manteneva sospeso nel liquido; dopo pochi istanti quella si era fatta torbida in maggior grado, il perchè si erano separati molti fiocchi minuti, quasi una aggregazione di minuti cristalli prismatici, non del color bianco candido dell' ossido, ma di un bianco di perla, non pesanti che precipitassero al fondo, ma leggieri, che galleggiavano alla superficie. Feltrai, scorse alcune ore, per un fitto velo di seta, e sopra il liquido vi ho unito altra porzione di ossido idrato, che si sciolse perfettamente: ne aggiunsi ancora, e per questo si manifestò nuovamente la condizione della parziale combinazione di lui, e la separazione dei fiocchi anzidetti. Desideroso di conoscere quali potessero essere gli effetti dell' azion del calorico, per attenermi anche al metodo di salificare per l'acido nitrico il bismuto, esposi il vase all' azione mitissima e momentanea di quello a B. M., e come fu tosto provata, scomparve il polverio, che turbava la trasparenza del liquido con aumento della quantità dei fiocchi salini. Tosto levato dal fuoco, e lasciato raffreddare feltrai come dapprima, e come dapprima ho ripetuto per la terza volta lo stesso lavoro. Fu questo il momento nel quale quasi tutto l' ossido unitovi si precipitava al fondo del vase, e pochissimi fiocchi galleggiavano alla superficie.

Prima di progredire nella sposizione del metodo, è duopo

colla quale si tratta il protossido di zinco in quantochè se giova in un senso, pregiudica in quello che dilaisce l'acido organico si adoprerà quel tanto che basta a formare una pasta molle

che mi intrattenga ad indicare una reazione fra i cristalli raccolti, ed il liquido da cui procedevano.

I fiocchi, che si separavano tosto dopo il primo trattamento dell'acido con l'ossido, rimasti, come ora dissi, per breve tempo nel liquido, in parte si ridisciogllevano: quelli dopo il secondo restavano per la maggior parte indisciolti; ed i pochi alla fine del terzo non provavano nello spazio di cinque in sei ore, scorse le quali li separava dalle acque madri, gli effetti dell' azione del liquido che li produsse. Ciò va in qualche parte d'accordo colle proprietà della soluzione del sig. Muratori.

Se la soluzione di questo, esposta all'azion del calorico, quando comincia a separare le scaglie del valerato metallico si volesse, tolta dal fuoco, lasciarla raffreddare, sperando di ottenere il sale cristallizzato, avviene invece il contrario, la ridissoluzione cioè di tutto quello dapprima formato, e la cagione di ciò è perchè: 1. questo è a contatto di un quadrisale, che reagisce sul bisale prodotto; 2. perchè non è assolutamente satura la soluzione; ed è pur questa la ragione per la quale avveniva nel primo trattamento la parziale ridissoluzione del bivalerato formatosi col mio processo; ridissoluzione parziale, e non totale, perchè in essa soluzione si trova minore la quantità del quadrivalerato, e forse minor la quantità dell' acqua solvente, ignota essendo la vera concentrazione dell' acido da lui adoperato; ma riflettendo alla minor quantità del sale ridisciolto nel secondo trattamento, ed alla nessuna nel terzo, si ha prova non dubbia a riconoscere tutto ciò qual effetto della mutazione operata in ogni circostanza di una parte del quadrivalerato in bivalerato fino alla total sua riduzione,

giacchè va così mancando ed il mezzo solvente il nuovo sal generato, ed il mezzo salificante l'ossido metallico, che sebbene in contatto precipitava; e come il sotto protonitrato di bismuto si ridiscioglie in una soluzione di quadrinitrato non satura di nitrato neutro, così nel caso nostro l'uno si ridiscioglie nell'altro.

Egli è per questo che la separazione dei fiocchi cristallini di bivalerato negli anzidetti trattamenti doveva risguardarla qual effetto di un abbandono fatto da una soluzione più che satura di esso, per la successiva salificazione dell'ossido aggionto, e per la progressiva minorata quantità di quadrivalerato comecchè divenuto bisale, per la qual cosa poteva credere niente altro essere la separazion delle scaglie col metodo del sig. Muratori, se non l'effetto della perdita di quella porzione di acido per azion del calorico, per la quale il bisale era dapprima costituito quadrisale: ai l'uno che l'altra vanno a vicenda colla soluzione del quadrioitrato bismutico, il quale o porge cristalli di protonitrato ove piacesse combinar l'acido per forzata salificazione di nuovo metallo, o li porge per la sola e limitata evaporazione, che determina lo sviluppo dell'acido stesso.

Lice pertanto paragonare la separazione sopraddetta ad una chimica decomposizione, il perchè si hanno mutazione nella composizione di un sale, e produzione di un altro a danno dei principj costitutivi di quello, non un semplice abbandono di sostanza, come nelle soluzioni, e cristallizzazioni ordinarie, nelle quali non v'ha alterazione di principj.

Dalle oncie *venti* di acido al grado indicato di concentrazione ebbi sedici dramme di valerato di zinco

Ed acciocchè l'analogia sia a pien rigore esatta e perfetta, giacchè la salificazione dell'ossido metallico, coll'acido organico, e quella del bismuto coll'acido nitrico nel citato esperimento fu indicato essere stata operata con acidi concentrati, conosceva anche per isvelare alcune proprietà dell'acido valerico, dover non ommettere la combinazione dell'ossido metallico all'acido organico a minor concentrazione, però tale da sciogher facilmente la base ossidata, e riconoscere se la reazione vada del pari come fra il bismuto e l'acido nitrico a 120°, ben sapendo per esperienza esser in questa maniera minore la quantità del bismuto disciolto, perchè relativamente scemava quella dell'acido reale contenuto, esser minore la quantità del quadrinitrato che si produceva, per cui debole risultava la capacità di saturazione della soluzione prodotta verso il protonitrato, e prevalendo l'attrazione di questo verso l'acido del quadrisale, nulla renderai quella del metallo aggiunto per l'acido stesso; sapendo inoltre che niente otteneva di protosale cristallizzato, perchè per le esposte ragioni il quadrisale non poteva oltrepassare la naturale saturazione, anzi ricorrendo all'aiuto del calorico, per la evaporazione di una parte dell'acido nitrico, succedere la decomposizione del protosale per azione dell'acqua con precipitazione del sotto protonitrato.

Versava adunque in un vase oncie *trebla* di acido valerico a 102°, ed a poco a poco vi univa l'ossido idrato di zinco: la combinazione succedeva prontissima nelle prime, poi lenta; alla fine l'ultima porzione, che aggiungeva di protossido precipitava al fondo inattaccata del tutto: non il calore del B. M, ripetuto più volte era bastante a far riattivare le allora

esaurite scambievali attrazioni, nemmeno il lungo contatto di molte ore, sebbene tratta tratto agitava il liquido onde rimettere il polverio in sospensione, giammai vedeva separarsi i minuti cristalli di bivalerato, intanto che era moltissima la quantità dell'acido libero, giudicata e dal poco ossido che si era sciolto, e dal fortissimo arrossamento del tornasole, e dalla diffusione prontissima del gaz valerico quando toglieva al vase il turaccio, tutto ciò conosciuto in via relativa a quanto mi era dato vedere allora che salificava con acido concentrato. Doveva ammettere, e non v'ha dubbio, che l'acido in eccesso fosse trattenuto dal bisale, già sciolto in un liquido non saturo di esso; acido però che non poteva reagire sopra nuova porzione di base per lo grado di sua concentrazione, la quale se era debole nello stato primiero e naturale, si era fatta ancor più dopo la soluzione dell'ossido, in quanta che nella medesima quantità di acqua di diluzione trovavasi prima della salificazione tutto quello che in istato di acido reale si era poi combinato.

E per avere piena certezza che l'acido in eccesso in questa circostanza per lo grado di sua diluzione non poteva combinarsi ad altro ossido metallico, e che il primo a niente giovava nella formazione del bisale, fu mio pensiero tenerlo per lungo tempo al calare del B. M., ma senza prò, indi anzichè rivogliermi all'evaporazione della soluzione in vaso aperto per raccorre il sal sciolto, ricorrere alla distillazione in istorta. Così feci, e poco dopo cominciata la distillazione, vedeva formarsi entro il vase la solita crosta salina. Non sospesi il lavoro se non dopo che aveva raccolto oncie 18 di acido valerico, che segnava all'areometro il grado 102°, ed il liquor

salino rimasto, sciolto con acqua il sale che nel ventre della storta si era raccolto, versato in capsula di porcellana, ed evaporato, mi diede dramme sei di valerato. La evaporazione avveniva con isviluppo gazoso acido fino quasi alla totale perdita dell'acqua solvente.

Era impertanto necessario l'acido raccolto per distillazione alla composizione del sale, e quello pure evaporato in appresso? Sarebbe stato, altrimenti operando, perduto nell'evaporazione, e perduto a puro danno sotto qualunque aspetto risguardasi.

Si concentra l'acido nell'evaporazione, come indicava il sig. Muratori, oppure si elimina in un con l'acqua come io diceva? Giova anzi avvertire che adoperando l'acido concentratissimo succede più facilmente la gazificazione di quella parte, (e ciò per esser al sommo volatile) che formava il quadrisale, e come nel citato esperimento io aveva ottenuto al grado di concentrazione identico a quello cui era stato messo a contatto della base, così è pur da aversi che adoperandolo concentrato, quello che si gazifica debba avere una quasi eguale densità: già non so immaginare come il sig. Muratori non ricorresse a qualche aggiunta di acqua distillata (che non indica nel suo processo) giacchè ciò non facendo, troppo breve esser dovrebbe la prescritta ebolizione per non ridurre il miscuglio a secchezza; brevità per altro, che qualunque ella fosse non impedirebbe la decomposizione del quadrisale; dilazione, che se fosse praticata, come da alcuno si fa, non escluderebbe la perdita del gaz acido, come il vedemmo nella testè esposta esperienza.

E siccome io diceva che il proto nitrato bismutico fatto

con acido diluito per evaporazione si decompone, eliminandosi l'acido con precipitazione di sotto protonitrato, così il bivalerato di zinco, che nuota in tanto acido libero, ed in tanta acqua, per la evaporazione si cangia spesse volte in un sal quasi neutro di apparenza resiniforme, ove non si praticasse avvertenza di esporlo ad un relativamente moderato grado di calore. E perchè questo sale si separa in proporzion alla perdita dell'acido solvente più che dell'acqua, come ho fatto conoscere, così sembra che nella evaporazione o si perda dal bisale una parte di quell'acido realmente combinato, od alcun atomo di quell'acqua ch'è combinata al sale medesimo, e tanto più quanto che le attrazioni, che mantengono uniti i principj costituenti in questi composti, sono debolissime.

Veduto impertanto quanto più abbondante prodotto mi porgeva l'uso dell'acido concentrato a confronto del diluito; conosciuto che anco per ragion d'innocuità alla salute doveva praticare la combinazione, a preferenza di ogni altro metodo, con quello adottato per lo deutonitrato bismutico, ecco in poche parole come debbasi operare in proposito.

Versato l'acido valerico a 107° (ottenuto dalla decomposizione del valerato di calce, che segui il grado medesimo all'acreometro) in un vase di cristallo, a poco a poco si unisca dell'ossido idrato di zinco, non lasciando di agitar di frequente con ispatola d'osso, se vi fosse indisciolta alcuna porzione di base; combinata quella se ne unisca altra piccola quantità, ed in ciascun trattamento si scioglierà pressochè a trasparenza finchè sia satura la soluzione, al qual momento comincieranno a formarsi i minuti cristalli. Questi au-

menteranno in progresso, anzi allora che si porrà nuovo ossido idrato, e tanti se ne raccorranno da ridurre il liquido denso quasi come uno sciloppo. Scorsa qualche ora si passi per fitto velo di seta premendo il soprastante prodotto salino onde spogliarlo dalle acque madri. Sopra di queste, già unite a quelle avute per feltrazione, si riaggiunga ancora della base ossidata, per cui si riprodurrà l'indicata separazione. Allorchè si conosce non esservi ulterior combinazione di ossido, che già lo si determina facilmente perchè invece di sciorsi, precipita al fondo del vase, si lasci in quiete, tratto tratto agitando, poi si feltri per lo solito mezzo. Questo sale si unisca al primo ottenuto, e la soluzione si faccia riscaldare al B. M, con poco ossido idrato onde determinare la total mutazione del residuo quadrivalerato indecomposto. Questo si feltri per carta onde separarlo dall'ossido inattaccato, ed il sale dapprima ottenuto si sciolga nella minor quantità, che è possibile di acqua distillata a calor diretto sì, ma mite, e sempre agitando onde rimanga sospeso nel solvente medesimo. Si feltri, e lo si unisca all'altra soluzione. Sebbene sia di poco momento il ricorrere all'azion del calorico nella finor indicata maniera, pure non si hanno danni, ed incomodi per isviluppo di gaz acido organico in quanto che nel composto salino solido è quasi tutto in istato di combinazione alla base, e nella soluzione è niente, o sì poco il quadrisale esistente, che non merita riflesso il poco gaz acido, che si volatilizza.

Passiamo all'ultima parte dell'operazione, cioè alla evaporazione della soluzione suddetta: o questa si fa al calor della stuffa, e basta tratto tratto raccorre le scaglie, che già tosto si formano alla superficie, e perchè quello è continuo, e co-

stante nel grado, niente v' ha a dire in proposito; o si fa a B. M., (che è più saggio consiglio, che non per azion diretta del fuoco, od indiretta della sabbia) e sono a considerarsi alcune circostanze, o fenomeni che devo credere saranno stati osservati da chi preparò questo sale, come io li vidi, ma come io li ignorava, devo ammettere poter giovare la loro indicazione a quelli che adesso volessero di questo occuparsi, tanto più che le proprietà dei valerati non sono tutte ancor note.

Conosciuto che nella evaporazione della soluzione, ed intendo parlar della mia, era quasi nulla la eliminazione di gaz acido; sapendo che il sal raccolto era bisale; sapendo pure essere il bivalerato di zinco solubile, ma non sommamente nell'acqua, mi venne il pensiero di riconoscere se avessi potuto ottenerlo per cristallizzazione praticando la maniera adottata in generale per quella di tutte le soluzioni saline: nè questo mio pensiero era o fuor di ragione, o contrario ai precetti di arte, so quanto che sicuro non esservi tanto quadrivalerato, che tenesse sciolto tutto il bisale, poteva sperare che concentrata la soluzione, questo dovesse separarsi o per abbassata temperatura, o semplicemente per cagion di saturazione.

In fatti evaporata a grado che per l'agitazione del liquido mi si produceva un turbamento con separazione cristallina, che coll'indicato processo avviene dopo pochi istanti di evaporazione, quando la soluzione del sal impuro sia però concentrata naturalmente, ossia siasi fatta nella minor quantità di acqua possibile, portai la capsula in luogo freddo: finchè quella era calda si accresceva il prodotto scaglioso; coll' intepidirsi di essa, quello non aumentava; fatta fredda assolutamente, tutto si ridiscioglieva

Si avverta, che un fenomeno eguale produceva la soluzione del sig. Muratori, ma in questa essendovi la presenza di molto quadrivalerato, per esso poteva risolver l'enigma; nella mia per lo invece, in cui non v'ha quadrisale, come ispiegarlo? A dir vero perchè molte volte mi piacque ripetere la esplorazione, e perchè sempre identici furono i risultamenti, ho creduto poter ritenere che (non sdimenticando la presenza di poco quadrivalerato) il bisale abbia la proprietà di essere più solubile a freddo di quello sia a caldo

Ma perchè in questa parte del lavoro mi si appalesarono alcune altre anomalie, credo opportuno trattenermi ad esporle, ed anzi per dar ordine e chiarezza relativa nella loro spiegazione, stimo conveniente intrattenermi prima sopra ciò che ho veduto sul valerato di chinina, per poi riprendere il mio argomento, ed applicare la teorica di questo.

Riscaldava in un vase coperto, ed a B. M, una soluzione acquosa di valerato di chinina, acciocchè evaporata lentamente mi porgesse relativi cristalli: quando scoperto il vase trovai che su d'una parte della superficie del liquido si era formata una pellicola di materia resiniforme, e sull'altra erano galleggianti moltissime goccie di sostanza in apparenza oleosa: separai queste e quella, e col raffreddamento si facevano e secche, e fragilissime: le trattai con acqua tiepida nella quale si sciolsero, e spontaneamente dappoi cristallizzarono aghi prismatici, ciò che mi fece dimenticare che risultassero del solo alcaloide organico; questi ridisciolti, ed acidulata la soluzione con poco acido valerico, si aggregavano a foggia di mamelloni, forma che sempre vestiva il sale saddetto, avendo scelta l'acqua, e non l'alcoole a solvente; sale, il cui

odore era quello solo dell'acido da cui risultava, poco ricordando l'aroma della radice.

E qui è da notare: 1. che la soluzione salina da cui si producevano le goccie anzidette e la pellicola resiniforme, era non durò neutra assolutamente, ma appena acidula; 2. che la comparsa di quella potendomi far supporre esser soprassatura la soluzione, mi persuase a sospendere la dappria voluta evaporazione, per cui l'aveva trasportata in luogo freddo onde cristallizzasse, ma senza pro; 3. che le goccie oleaginose, e la pellicola sciolte nell'acqua pura non arrossavano menomamente il tornasole; 4. che non erano più ridisciolte dal liquido, che le aveva separate sotto un grado di calore diverso dal primo per cui si erano prodotte, sebbene quella soluzione non fosse soprassatura di valerato; 5. che facendo rievaporare la soluzione medesima, che già si manteneva lievemente acidula, si riproducevano e goccie e pellicola; 6. che usando della evaporazione spontanea all'aria libera, giacchè in quel giorno fresca, ed asciutta spirava, si erano raccolti moltissimi mammelloni, che in conto alcuno mostravano la condizione resiniforme, ed oleosa rappresa. Era cosa a vero dire che doveva occuparmi in quanto che doveva riflettere alla cagion produttrice questa separazione, ed ai fenomeni, condizioni, e proprietà sopraindicate.

E perchè era rivolto allora sul valerato di zinco, conoscendo esser duopo dedicarmi con tranquilla considerazione, mi sono accontentato di credere che la cagione esser dovesse una imperfetta decomposizione del sale per azion del calorico, mutarsi cioè in un sal neutro alcaloideo, fusibile al calor dell'acqua bollente, stato nel quale sotto l'azion del calorico non

fosse più ridisciolto dalla soluzione medesima. Tenni parola col sig. prof. Bizio in proposito, ricercandolo se strana gli sembrasse la mia opinione, perchè è strano al certo creder fusibile una sostanza per azione di quello intanto che nuota in una soluzione acquosa non satura, ed egli mi fece tenere il fascicolo del mese di settembre 1843, degli Annali di Fisica, Chimica, e Matematica diretti dal prof. Majocchi, nel quale è pubblicata una Memoria del dotto Principe Luigi Luciano Bonaparte sui valerati di chinina, e di zinco: mi fu cosa gratissima al sommo riconoscere che questi pure abbia veduto lo stesso fenomeno, e che la mia sia stata uniforme alla di lui opinione in ciò che risguarda la fusibilità del sale soddetto, e sebbene sia differente la cagione dalla quale dipende, pure è cosa da essere ragionevolmente spiegata applicando la teorica, con alcune modificazioni, del valente, e rispettabile chimico. Egli ottiene le goccie oleose » versando dell' acido valerico » monoidrato sopra una soluzione acquosa concentrata di va- » lerato di chinina, e dice formarsi un sale in parte disidrato » e fuso (che chiama *acqueo* perchè contiene un solo equiva- » lente di acqua) che galleggia in forma di goccie oleose, e » spiega la loro formazione mediante l' affinità dell' acido va- » lerico monoidrato per l' acqua, la quale è necessaria alla » esistenza del valerato biacqueo *cristallizzabile* (cioè a due » equivalenti di acqua). Il valerato acqueo formato in questa » circostanza si precipita, come pochissimo solubile, sotto l' a- » spetto suo solito di gocce oleaginose «. Sembrerebbe adunque ciò avvenì a spese del valerato biacqueo esistente, nella cui soluzione non vi ha base libera

Nel caso mio non poteva avere per relativa del tutto la

spiegazion del fenomeno, in quanto che doveva ricordare e di non aver aggiunta porzione alcuna di acido alla soluzione salina, e di non aver adoperato l'acido monoidrato nella salificazione, ma bensì un acido concentrato, tale da avere galleggianti delle goccie oleaginose, per le quali diverse circostanze; 1. non poteva ammettere che quel poco acido monoidrato prima di combinarsi alla base non avesse potuto idratarsi a spese dell'acqua di soluzione, acqua che prima era satura di quell'acido, sia reale, sia monoidrato che si era poi combinato all'alcaloide; 2. che quand'anco ciò potesse succedere, il sale prodotto per esso in istato di monoidratazione al primo contatto colla chinina non avesse potuto costituirsi biacqueo la mercè dell'acqua suddetta nella quale era sciolto, riflettendo che tal diveniva, come poco fa vi diceva, sciogliendolo nell'acqua pura: per le quali cose doveva avere come impossibile formarsi contemporaneamente, ed essere permanenti un sale biacqueo, ed infusibile a cagion dell'acido idrato, ed uno quasi disidrato, e fusibile per il monoidrato; 3. doveva riconoscere qual assurdo assoluto il pensiero che l'acido idrato soltanto contraesse combinazione alla base, e formasse il sale biacqueo, mentre il poco monoidrato rimanesse in istato di libertà, finchè operavasi a freddo, e per cui riconoscere in questo l'eccesso di acido che mostrava la soluzione salina, acido che poi sotto l'azion del calorico per idratarsi togliesse al valerato biacqueo, già formato un equivalente di acqua, per cui questo dall'esser sciolto e primitivamente infusibile, si costituisse poi poco solubile, fusibile, e quasi disidrato; 4. che aveva la stessa produzione di materia oleaginosa quando evaporava una soluzione di valerato di chinina avuto per un acido debole.

Per le quali cose impertanto mi sembrava di non errare ammettendo invece che il calorico avesse determinata la decomposizione di una parte di sale con perdita di acido valerico insieme a quell' equivalente di acqua che era prima in chimica combinazione al sale medesimo, ed essersi prodotta (come che carattere proprio) la fusione di lui, mentre l'acido fatto libero in menoma parte si sia combinato al sale iodecomposto, in gran parte volatilizzato; il che non era fuor di ragione ponendo mente all' attrazione di quest' acido per l'acqua stessa, al riconoscere esser le acque madri saline dopo tale separazione un poco più acide di prima, all' aversi durante la evaporazione uno sviluppo di gaz valerico, ed al ridurre che l'evaporazione all' aria libera porgeva il sale cristallizzato senza separazion oleiforme; infine che riscaldata la soluzione salina, appena fatta a freddo la salificazione, onde si compia anco in quelle molecole dell' alcaloide non combinato, indi feltrata, otteneva cristallizzazione regolare, e spontanea, già essendo stata prima relativamente concentrata, senza che si separasse cosa alcuna oleaginosa, o resiniforme, manifestandosi il fenomeno quando ricorreva alla concentrazione delle acque madri.

Ciò posto, ecco le anomalie che ho riconosciute nella evaporazione della soluzione di valerato di zinco, dietro il metodo da me proposto.

1. Concentrata la soluzione, se si toglie la capsula dal B. M., ed il liquido si agiti col cucchiajo si formano tanti minuti aghi cristallini, che poi si aggregano in forma di crosta, la quale precipiterebbe al fondo ove non fosse separata, e tanti essi sono, per cui è miglior partito feltrar il liquido per

velo di seta: ma di mano in mano, che si abbassa perciò la temperatura, farsi ancora torbida per nuova aggregazione molecolare salina; cosa che non avviene quando si adoperi in questa salificazione un acido diluito, od almeno succede al termine della evaporazione medesima.

2. Se la soluzione è un poco torbida per sale raccolto, e che si metta in ebolizione l'acqua del B. M., l'innalzamento della temperatura, che si determina, restituisce la trasparenza alla stessa soluzione, ossia la ridissoluzione delle molecole sopradette.

3. Ove si faccia passare sulla superficie del liquido caldo una colonna di aria men calda della circostante, si forma una pellicola, che al cessar della cagione produttrice, scompare.

4. Che la maggior quantità di sale sciolto nell'acqua si ottiene nel tempo che evapora circa la metà del solvente, e poco se ne raccoglie coll'evaporazione del resto, quando si operi a B. M., mentre ricorrendo alla stuffa è relativa alla evaporazione la separazione scagliosa, perchè la temperatura è sempre costante nel grado.

Ad ispiegare la prima non mi sembrava impossibile, il perchè è mestieri ricordare che la soluzione a senso del mio processo, è tale da non riconoscervi che pochissimo acido in eccesso alla composizion del bisale; per cui l'agitazione determinando l'evaporazione del solvente, avvalora l'aggregazione molecolare, mentre la soluzione fatta col metodo altrui, o ad acido diluito o ad acido concentrato, abbiamo veduto esser quella di un bisale in un quadrisale, ed aversi contemporaneamente la separazione delle scaglie saline, e la perdita

dell' acido di quadrisalificazione; e siccome il quadrisale non si decompone tutto ad un tratto, così quella parte, che rimane immutata mantiene in istato di soluzione il bisale medesimo.

A ispiegare poi la seconda e la terza, potendo riconoscere questo sale meno solubile nell'acqua calda che nella fredda, per quanto diceva poc' anzi, aveva nella separazione di lui una circostanza contraria alla proprietà conosciuta, per tutte le quali cose non poteva a meno di non ammettere che il calorico avesse ad influire sugl' indicati fenomeni, quasi determinando una fusione se non reale, almeno apparente; e ricordando che d valerato di zinco, che si ottiene per doppia decomposizione veste d' ordinario (almeno a me si è sempre così dimostrato in varie e ripetute ricerche, quando però la temperatura sia elevata) l' apparenza di resina, e si separa dal solvente caldo in forma di olio denso, il quale poi col raffreddamento diventa fragile, come parimente essersi fuso il bivalerato imbevuto ancora dell' acqua del primiero solvente soi vetri, quando lo aveva posto al calor della stuffa per asciugarlo, sebbene fosse moderatissimo, ho immaginato che il bivalerato metallico fosse, per modo di esprimermi, fusibile per azion del calorico, anche sciolto nell' acqua, per cui concentrata la soluzione acquosa fino ad un dato termine, l' azion solvente di quella, che per se impedirebbe la di lui separazione fosse distrutta da quella fondente del calorico, ed il sale potesse separarsi.

Ammessa questa fusibilità poteva spiegar facilmente le sopraindicate anomalie.

Ma siccome prima di proporre ipotesi sull' argomen-

to voleva rivolgere alcun positivo riflesso, e istituire relativi esperimenti, così non era mia intenzione di farne ora parola; e giacchè la Teorica del valente principe può a mio credere essere applicata al proposito, ho ritenuto cosa utile il non tacere onde si conosca alcun'altra proprietà di questo valerato, e si abbia norma opportuna nella di lui preparazione.

È adunque, giusta il dettato del dotto chimico, un valerato in parte disidrato e fuso quel di chinina, che oleoso si manifesta: io dico potersi per la stessa ragione riconoscere per un valerato in parte disidrato e fuso quello di zinco, che si separa nelle indicate circostanze.

I sali tutti in generale derivano dalla combinazion della base all'acido reale, ossia anidro, ed intanto vi si riscontra in essi dell'acqua in quanto che ve ne ha d'ordinario una parte in chimica combinazione al sale medesimo, un'altra intromessa, detta acqua di cristallizzazione.

L'affinità dell'acido valerico per l'acqua è noto esser somma. L'attrazione dell'acido organico per l'ossido di zinco, è un'attrazione, che facilmente vien distrutta dal calorico, proprietà di tutti i composti salini nei quali o la base, o l'acido spettino al regno organico e sieno naturalmente in eccesso di questo, è forse fuor di ragione il supporre che anco durante l'evaporazione della soluzione medesima, lorchè sia satura convenientemente, possa sotto l'azion del calorico succedere l'eliminazione di qualche atomo di acido salificante, che seco trasporti in ragion della propria attrazione una relativa proporzione di quell'acqua, che era al sale dappria combinata, e per cui aversi la disidratazione, e quindi la fusibilità?

E qui è da notarsi che il sale separato così, se si ridiscioglie nell' acqua, e si evapora sse la soluzione, si riproduce micaceo, arrossante leggiermente il tornasole, per la qual cosa deve escludersi una radicale decomposizione. È vero che in questo caso si ridiscioglie nel solvente d' onde si separò, il che non avviene in quel di chinina, ma queste sono differenze che possono aversi siccome proprietà, le quali in generale non sono identiche in tutti quei sali, sebbene derivino da un medesimo acido.

Ammessa impertanto la fusibilità, è data ragione del perchè ad ogni abbassamento di temperatura le molecole saline si aggregano, e si ridisciolgono ad ogni innalzamento: molte altre cose avrei ad aggiungere su questo argomento, massime nella di lui preparazione per doppia decomposizione, nella quale si hanno costanti tante circostanze, che meritano essere riflettute, alcune delle quali potrebbero esser risolte colla Teorica del detto Principe. Alcune osservazioni sopra il valerato di bismuto per azion diretta, e per doppia decomposizione, cose tutte che sarò forse a comunicarvi quando avrò dato termine allo studio di questo ultimo sale, il cui metodo di preparazione che a me non riuscì facile a stabilirsi, ancora mi tiene occupato, perchè non tutti ho superato gli ostacoli, che s' incontrano in esso, dirò solo che da libbre otto di valeriana svelta dai colli di Bassano ottenni oncie 40, di valerato di calce a 107, dalle quali ebbi, decomposto con

Dr. 16 d' Acido solforico naturalmente concentrato, e diluito, poi con

Dr. 4 d' Acqua distillata, oncie 15, d' acido valerico a 107°, ed oncie 20, a 102°,

questo acido a 102° salificato ancora con idrato di calce, ed evaporato il valerato prodotto alla densità stabilita, indi decomposto, come è già noto, e distillato, mi diede oncie 5, di acido alla solita concentrazione, ed oncie 10, a gradi 102°. Unito il primo ed il secondo, risultarono in tutto oncie 20, a 107°, dalle quali posso per esperienza calcolare di dover ottenere non meno di Dr. 18 di valerato di zinco, adoperando le residue oncie dieci a 102°, per salificare la chinina.

Credo poter conchiudere esser questo processo più economico dei fin or conosciuti, almen perchè tutto l'acido organico che si adopera vien combinato alla base: chi si faresse a ripeterlo giudicherà del pari in relazione alla sua innocuità riguardo alla salute, che altrimenti operando è esposta a gravi danni.

Accademici! quanto vi esposi è cosa di poco conto in rispetto allo stato attual della scienza: mi indusse ad intrattenervi su questo argomento una voce innata e schietta dell' animo, che mi disse: fa bene altrui.

NUOVO PROCESSO

PER LA PREPARAZIONE

DEL SOTTO-NITRATO O MAGISTERO DI BISMUTO.

La diversa opinione dei chimici nello stabilire il grado di densità dell'acido nitrico qual dissolvente il bismuto per la preparazione del sotto-nitrato, la comparsa di fenomeni differenti in ragion della diversa concentrazione dell'acido stesso nell'atto della reazione di lui sul metallo, e la quantità maggiore o minore che di prodotto reca perciò l'uno o l'altro dei processi fino ad ora suggeriti, furono i motivi, dietro i quali credo di non errare, ammettendo che di questo composto non ci è dato conoscere un metodo positivo e costante.

E sebbene il celebre sig. Menigant stabilisca che la naturale dissoluzione di questo metallo risulti dalla soluzione del nitrato neutro nel nitrato acido, e preferisca l'*acido nitrico di commercio*; pure i risultamenti dell'operazione non sono sempre uniformi, ma bensì relativi alla densità che si suppone abbia l'*acido nitrico di commercio*, che è sempre variabile (1).

Dietro ciò, premesso che la quantità del bismuto che si discioglie nell'acido è in ragione diretta del grado di sua concentrazione, la mercè di alcuni esperimenti istituiti coll'acido nitrico a 45°, però con acqua distillata ridotto a differenti densità, credo potere stabilire:

1. Che, saturato di nitrato neutro il nitrato acido, qualunque altra porzione di metallo si aggiunga, avviene un turbamento causato dalla decomposizione di una parte del preesistente sale neutro; parte relativa a tanto acido, quanto attaccò il nuovo aggiunto

(1) Espressione da noi adottata, e con cui intende indicarsi il grado di concentrazione

metallo, per cui è abbandonato quel sale che pria teneva sciolto, e che rimane soggetto all' azione decomponente dell'acqua, sia esso o di diluzione dell'acido, o di necessaria sua composizione.

2. Che questa separazione polverosa tanto prima si manifesta, e tanto è in copia maggiore, quanto è minore la densità dell'acido salificante; per cui ne deriva, che quando l' acido è in istato di maggiore diluizione, la capacità di saturazione del citrato acido pel sale neutro è minore; quindi si discioglie minor quantità di metallo, e si ottiene un più scarso prodotto.

A) Presi oncie nove di acido nitrico a 145°, che riduasi alla densità di 125°, con aggiungervi quanta acqua fu d' uopo; e presi pure quattr' oncie del metallo polverizzato. Due oncie di quello si disciolsero senza produrre il turbamento indicato, e le residue due oncie a poco a poco introdotte nella fiala, sebbene avvalorata l' azione del calore, non si salificarono del tutto, ma determinarono anzi un aumento relativo di polverio bianco-grigio. Ottenni, trattando prima coll' acqua il sale cristallizzato, indi coll'ammoniaca le acque precipitate:

Sotto-nitrato, onc. 2 e dr. 4.
Polvere inattaccata dall' acido, dr. 3 e scrup. 1.
Ossido idrato ottenuto per l'ammoniaca dalle acque precipitate, dr. 3.

B) Presi nove oncie di acido nitrico a 145°, e lo diluii con acqua fino a segnare il 130°: presi pure quattro oncie del noto metallo.

Tre oncie si disciolsero senza turbare la trasparenza, e l'oncia residua metallica col calore del bagno-maria fu salificata, lasciando uno scarso sedimento.

Ottenni nelle forme di prima:

Sotto-nitrato, onc. 3 e dr. 1.
Polvere inattaccata dall' acido, scrup. 2.
Ossido idrato, dr. 6 e scrup. 2.

C) Presi infine oncie nove di acido nitrico a 145°, e quattro oncie di bismuto

2 ?

Ebbi la dissoluzione totale e trasparenza, la mercè del calore cui ho assoggettato la fiala allora che si separarono dei minuti e regolari cristalli. Ottenni, operando nell'usato modo:

Sotto-nitrato, onc. 4 e dr. 1.
Ossido idrato, come sopra, dr. 3.

Fatto riflesso alla quantità del sotto-nitrato raccolto, a quella della polvere residua non salificata, all'ossido idrato, ed al grado di concentrazione dell'acido, si ha una prova non dubbia della verità dell'esposto.

3. Che la quantità del sale neutro che così operando si forma, è determinata, e che ove si voglia in grado maggiore saturare di metallo il nitrato acido, si coopera ad una maggiore decomposizione del preesistente sale neutro. Le sopraccitate esperienze provano l'asserzione.

4. Che la quantità del sale neutro che si produce è in ragione diretta del grado di concentrazione dell'acido stesso. Infatti, prese sempre oncie quattro di metallo e nove di acido a 145°, portato però alla sottoindicata concentrazione con acqua ebbi

Dall'acido a 125°, sale cristallizzato onc. 6, dr. 4.
Dall'acido a 130°, ... id . . . . 7, » 4.
Dall'acido a 145°, ... id. . . . . 9, » 1.

A due cagioni credo dover riferire la maggior quantità di prodotto che porge l'acido di maggior densità.

A) Alla decrescente quantità di sostanza polverosa che resta inattaccata nella salificazione, per cui più ossido metallico si salifica.

B) Alla maggiore capacità di saturazione pel sale neutro che ha il nitrato acido, prodotto da un acido più concentrato, in confronto a quello di un acido debole, per cui producesi e rimane sciolta maggior quantità del sale cristallizzabile.

5. Che giova preferire le decomposizioni dei cristalli salini asciutti fra carta al versamento nell'acqua della dissoluzione naturale metallica, secondo il parere del sig. Meuigaut, e ciò a mio credere per due importanti ragioni.

A) Perchè tenendo separate le acque-madri, si tiene sepa-

rato ciò che, contenendo l'eccesso di acido, reagirebbe o sul sotto-nitrato prodotto nel ridissolverlo, o sul medesimo nitrato neutro coll'impedirne la decomposizione; per cui ne consegue, che si minora la quantità del sotto-sale ch si precipita, mentre si accresce quella dell'ossido idrato che dalle acque acidule per l'ammoniaca si ottiene. Infatti la differenza di prodotto è tale, che quattr' oncie di bismuto salificato dall'acido a 130° mi diedero, sciogliendo nell'acqua i cristalli raccolti.

di Sotto-nitrato onc. 3, dr. 1, scrup. 0.
di Ossido idrato " 0, " 6, " 2.

Ed una pari quantità di esso, salificata con acido di egual densità, mi diede col versamento della naturale dissoluzione nell'acqua:

di Sotto-nitrato onc. 2, dr. 0.
di Ossido idrato " 2, " 5.

B) Perchè, dietro l'esperimento dapprima esposto, che quantunque il nitrato acido sia saturo di nitrato neutro, pure si ridissolve bismuto metallico, ne viene che, ottenuto un primo prodotto cristallino, si può trarre profitto dall'eccesso di acido che trovasi nelle acque-madri col far ridissolvere altra porzione di bismuto, senza che addivenga (però fino ad un limite determinato) la decomposizione del sale neutro esistente. Ciò io fatti, oltrechè esser provato dall'esperienza, è pur conforme a ragione, giacchè se l'acido in eccesso od il nitrato acido mantenevano sciolto il sale neutro, ed indecomponibile dall'acqua presente, la mercè della separazione della maggior parte del medesimo nitrato neutro, l'acido fatto libero od il nitrato acido riduconsi tali da ridissolvere nuova porzione di metallo.

6. In fine, che la quantità di acqua necessaria a decomporre il sale neutro cristallizzato è in ragione inversa della quantità di esso, e quindi (per le suddette ragioni) del grado ancora di concentrazione dell'acido stesso. Infatti

1. A decomporre le onc. 6, dr. 1 di sale avuto dall'acido a 125° si richiesero acqua libb. 14, ed ottenni onc. 2, dr. 4 di magistero.

2. A decomporre le onc. 7, dr. 4 di sale avuto dall' acido a 130° si richiesero acqua libb. 10, ed ottenni onc. 5, dr. 1 di magistero

3. A decomporre le onc. 9, dr. 1 di sale avuto dall' acido a 145° si richiesero acqua libb. 8, ed ottenni onc. 4, dr. 1 di magistero.

Sì fatta relazione sembrami potersi ripetere dalla minor quantità di nitrato acido che rimane nella dissoluzione metallica; e dovendosi per ciò stabilire che il sale neutro cristallizzato è decomponibile se tanto meno acidulo (1) perchè nell' acqua di cristallizzazione si contiene minor quantità di quadrinitrato, minor reazione è esercitata dal nitrato acido, che o si produce od esiste formato, sopra il sotto-sale che si forma, o sopra il naturale sale neutro, quando egli è soggetto all' azione decomponente dell' acqua, in quanto-che questi a minor quantità del primo sono in contatto, per cui non fa mestieri un grado di maggiore diluzione per distruggere le chimiche vicendevoli affinità, e far redivivere la suscettibilità del sale neutro a decomporsi.

Dietro ciò, egli è certo che posso stabilire:

1. Che l' acido a 145° è il preferibile nella salificazione del bismuto.

2. Che saturato l' acido del metallo fino ad un limite positivo, e raccolti i primi cristalli, le acque-madri saline sono suscettibili a ridissolvere nuova porzione di esso.

3. Che, ciò facendo, si ottiene una minor quantità di ossido idrato con aumento di quella del sotto-nitrato, perchè il nitrato acido si costituisce per la maggior parte di nitrato neutro.

Processo di preparazione del sotto-nitrato di bismuto.

Applicando alla pratica le predette considerazioni, eccone il processo che me ne derivò, e che sembrami facile ad eseguirsi, ed economico per le evitate dispersioni e per la costante quantità di prodotto.

(1) L' espressione di cotesto stato neutro del nitrato cristallizzato di bismuto è relativa, e non assoluta

Prendansi oncie quattro di bismuto polverizzato, e colle maggiori avvertense, onde allontanare quei pericoli che sogliono incontrarsi a cagione del giuoco di violenti affinità, si facciano a poco a poco dissolvere in oncie nove di acido nitrico a 145°. Allorchè cominciano a mpararsi dei minuti cristalli, si determini la loro totale soluzione, a la dissoluzione pure del residuo metallo mercè il calore del bagno-maria. Si decanti il liquido già trasparente in capsula o di porcellana o di cristallo, acciocchè cristallizzi.

Compita questa prima operazione, le acque-madri si separino dai cristalli raccolti, lasciandoli bene sgocciolare. Questi si asciughino fra carte, ed in quelle a calore del bagno-maria si facciano disciogliere tre dramme del metallo suddetto. Raccolto un secondo prodotto, in pari modo di prima le acque residue solificheranno ancora una dramma di bismuto. Si tolgano i cristalli che formansi, e le poche acque-madri coll' evaporazione cristallizzeranno, se la stagione sarà fredda, altrimenti converrà custodirle in modo che sieno soggette ad una temperatura artificialmente abbassata. Che volendo concentrarle coll' evaporazione ancor più, onde accrescere la separazione del sale neutro, si coopera alla gasificazione di una parte di acido nitrico, ed il nitrato neutro, anzichè restarsi immotato e cristallizzare, si decompone con separazione di sotto-nitrato.

Ad evitare questi doppii effetti, recati dal calorico, basterà versare alcune goccie di acido nitrico concentrato allora che si manifesta il primo indizio di turbamento, e porre il vaso in luogo freddo, acciocchè forminsi i cristalli salini. Con tale avvertenza si rimette l' equilibrio nelle tendenze particolari dei principii prossimi costituenti queste acque.

Ciò fatto, separato il sale formato, con acqua distillata si decompongano le acque-madri residue, e si raccorranno due dramme di sotto-nitrato, mentre per mezzo dell' ammoniaca se ne avrà una di ossido idrato dal nitrato acido di bismuto rimasto.

Riuniti ed asciutti tutti i cristalli, si triturino in libbre due di acqua distillata, indi il liquore latticinoso si diluisca con libbre otto dello stesso solvente, e si avrà precipitato il sotto-sale. Si feltri, si lavi ad insipidezza la polvere con acqua pura, e si asciughi fra carte. Riunito questo a quello dapprima ottenuto, già in pari modo lavato ed asciutto, sarà del peso complessivo di oncie quattro e dramme sei.

L' ossido idrato si otterrà dalle acque acidule rimaste o coll' ammoniaca, o col liscivio caustico di potassa o di soda, che pur lavato ed asciutto, sommato coll'altro, sarà dramme tre.

Quindi quattr' oncie e mezza di bismuto si disciolsero in nove oncie di acido nitrico a 145°, e diedero più sotto-sale del metallo adoperato, oltre l' ossido idrato, che pria di usarlo qual farmaco si dovrà nuovamente salificare.

Sulle causa dalle quali proviene l' accrescimento del peso non fa d' uopo che m' intertenga, giacchè apparisce chiaramente che l' ossigeno, l' acido nitrico e l' acqua di idratazione sono quelli che lo producono.

(Estratto dal *Memoriale della Medicina Contemporanea*, fascicolo di Giugno 1844)